

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-015559

(43)Date of publication of application : 20.01.2005

(51)Int.Cl. C08G 59/20
 C08G 59/62
 C08K 3/00
 C08L 63/00
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21)Application number : 2003-179701

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

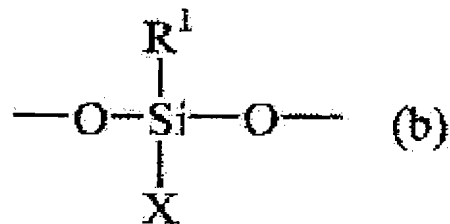
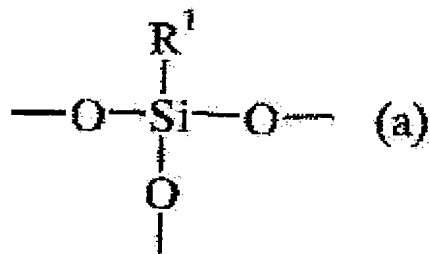
(22)Date of filing : 24.06.2003

(72)Inventor : TENDOU KAZUYOSHI
 KATAYOSE MITSUO
 NAKAMURA SHINYA
 ISHIGURO TADASHI

(54) EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING AND ELECTRONIC PART APPARATUS**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin molding material for sealing, which has excellent moldability such as fluidity, curability, and reduces a warpage deformation amount even in the case of a use in a group mold type one-side sealed package, and to provide an electronic part apparatus equipped with an element sealed with the same.

SOLUTION: The epoxy resin molding material for sealing comprises (A) a silicon-containing polymer which contains bonds (a) and (b) of formula (a) and formula (b) in which a terminal is a functional group selected from the group consisting of R¹, hydroxy group and an alkoxy group (R¹s are each selected from 1-12C substituted or unsubstituted monofunctional hydrocarbon groups and all the R¹s may be the same or different; X is an epoxy group-containing monofunctional organic group) and has 500-4,000 epoxy equivalent, (B) an addition reaction product between a tertiary phosphine compound and a quinone compound, (C) an epoxy resin and (D) a curing agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 12.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-15559

(P2005-15559A)

(43) 公開日 平成17年1月20日 (2005.1.20)

| | | | |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | | F 1 | テーマコード (参考) |
| C08G | 59/20 | C08G 59/20 | 4J002 |
| C08G | 59/62 | C08G 59/62 | 4J036 |
| C08K | 3/00 | C08K 3/00 | 4M109 |
| C08L | 63/00 | C08L 63/00 | C |
| H01L | 23/29 | H01L 23/30 | R |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数 13 O L | (全 29 頁) 最終頁に続く |
| (21) 出願番号 | 特願2003-179701 (P2003-179701) | (71) 出願人 | 000004455 |
| (22) 出願日 | 平成15年6月24日 (2003. 6. 24) | | 日立化成工業株式会社 |
| | | | 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| | | (74) 代理人 | 100083806 |
| | | | 弁理士 三好 秀和 |
| | | (74) 代理人 | 100100712 |
| | | | 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦 |
| | | (74) 代理人 | 100087365 |
| | | | 弁理士 栗原 彰 |
| | | (74) 代理人 | 100100929 |
| | | | 弁理士 川又 澄雄 |
| | | (74) 代理人 | 100095500 |
| | | | 弁理士 伊藤 正和 |
| | | (74) 代理人 | 100101247 |
| | | | 弁理士 高橋 俊一 |
| | | | 最終頁に続く |

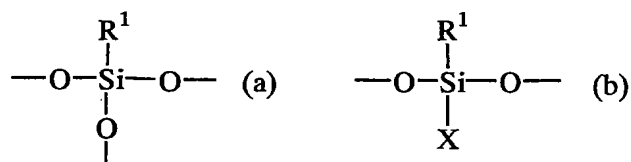
(54) 【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】

【課題】流動性や硬化性等の成形性が良好で、一括モールド型の片面封止型パッケージに用いた場合でも反り変形量の低減が図れる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

【解決手段】(A) 下記の結合 (a) 及び (b) を有し、末端が R¹、水酸基及びアルコキシ基からなる群から選択された官能基であり、エポキシ当量が 500～4000 であるケイ素含有重合体、(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物、(C) エポキシ樹脂、(D) 硬化剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 1】



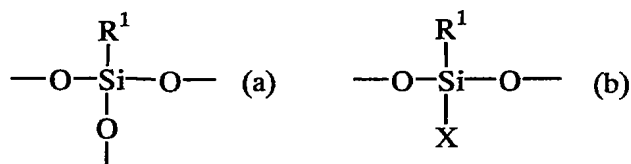
(ここで、R¹ は炭素数 1～12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。X はエポキシ基を含む 1 価の有機基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記の結合 (a) 及び (b) を有し、末端が R^1 、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が 500～4000 であるケイ素含有重合体、(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物、(C) エポキシ樹脂、(D) 硬化剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 1】



10

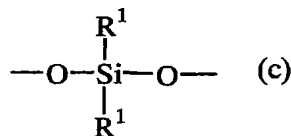
(ここで、 R^1 は炭素数 1～12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合体中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。X はエポキシ基を含む 1 価の有機基を示す。)

【請求項 2】

(A) ケイ素含有重合体がさらに結合 (c) を有する請求項 1 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

20

【化 2】



(ここで、 R^1 は炭素数 1～12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合体中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。)

【請求項 3】

(A) ケイ素含有重合体の軟化点が 40℃ 以上 120℃ 以下である請求項 1 又は請求項 2 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

30

【請求項 4】

(A) ケイ素含有重合体中の R^1 が置換または非置換のフェニル基及びメチル基の少なくともいずれか一方である請求項 1～3 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 5】

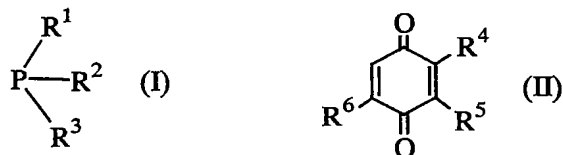
(A) ケイ素含有重合体中の全 R^1 における炭素数 1～12 の置換または非置換のフェニル基の割合が 60 モル %～100 モル % である請求項 1～4 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 6】

(B) 成分が次式 (I) で示される第三ホスフィン化合物と次式 (II) で示されるキノン化合物の付加反応物である請求項 1～5 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

40

【化 3】



50

(ここで、式 (I) 中の $R^1 \sim R^3$ は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基もしくは置換又は非置換の炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、全て同一でも異なってもよい。また、式 (I I) 中の $R^4 \sim R^6$ は水素原子または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示し、全て同一でも異なってもよく、 R^4 と R^5 が結合して環状構造となってもよい。)

【請求項 7】

(B) 成分がトリブチルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物を含有する請求項 6 に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

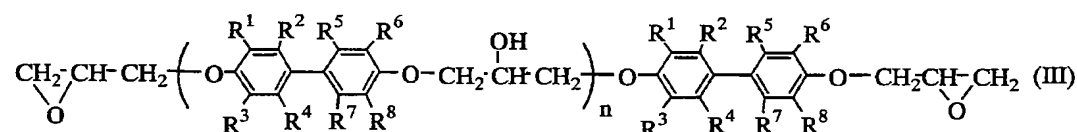
【請求項 8】

(B) 成分がトリフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物を含有する請求項 6 に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 9】

(C) エポキシ樹脂が下記一般式 (I I I) 及び (I V) の少なくともいずれか一方で示されるエポキシ樹脂を 1 種又は 2 種以上含有する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

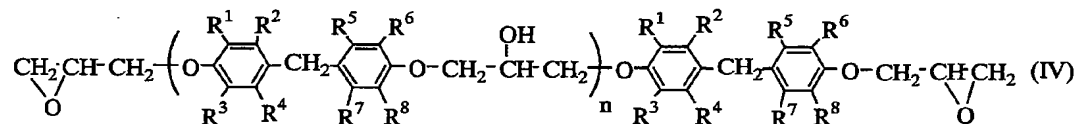
【化 4】



20

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示す。)

【化 5】



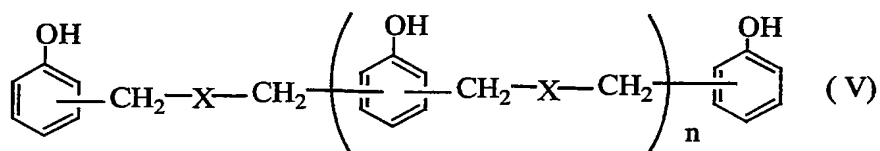
30

(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示す。)

【請求項 10】

(D) 硬化剤が下記一般式 (V) 又は (V I) で示されるフェノール樹脂及びナフトール樹脂の少なくともいずれか一方を 1 種又は 2 種以上含有する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

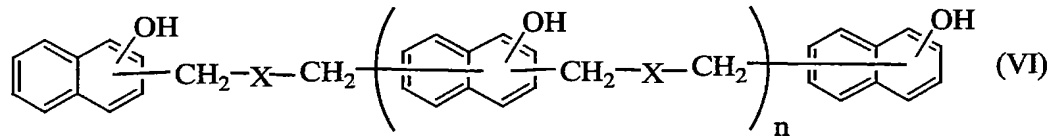
【化 6】



40

(ここで、 X は芳香環を含む基を示し、 n は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

【化 7】



(ここで、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

【請求項 11】

(D) 硬化剤の一部または全部がアセナフチレンと予備混合されている請求項 10 記載の封止用エポキシ樹脂成型材料。

【請求項 12】

さらに、(E) 無機充填材を封止用エポキシ樹脂成型材料に対して 85 重量%～95 重量%含有する請求項 1～11 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成型材料。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成型材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品装置の封止用材料として好適な流動性と硬化性に優れ、特に片面封止型パッケージに適用した際に反りの発生量が少ない封止用エポキシ樹脂成型材料、及びこの封止用エポキシ樹脂成型材料で封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、トランジスタ、IC等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成型材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。

近年、電子部品装置のプリント配線板への高密度実装化に伴い、電子部品装置の形態は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になっている。表面実装型のIC、LSIなどは、実装密度を高くし実装高さを低くするために、薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有体積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。

また、さらなる小型軽量化に対応すべく、パッケージの形態もQFP(Quad Flat Package)、SOP(Small Outline Package)といったものから、より多ピン化に対応しやすく、かつより高密度実装が可能なCSP(Chip Size Package)を含めたBGA(Ball Grid Array)等のエリア実装パッケージへ移行しつつある。これらのパッケージは近年、高速化、多機能化を実現するために、フェースダウン型、積層(スタックド)型、フリップチップ型、ウェハーレベル型等、新しい構造のものが開発されているが、それらの多くが素子搭載面側の片面のみをエポキシ樹脂成型材料等の封止材料で封止した後、裏面にはんだボールを形成して回路基板との接合を行う片面封止型パッケージの形態を有している。また、片面封止型パッケージに用いられる基板としては、ガラス基材エポキシ樹脂基板、ガラス基材ビスマレイミド・トリアジン樹脂基板等の硬質回路基板、あるいはポリイミド樹脂フィルム基板等のフレキシブル回路基板が主に使用される。さらに、片面封止型パッケージを作製する際の樹脂封止工程も従来の1チップ1キャビティの封止方法に変わって、複数のチップを1キャビティで封止する一括モールド型の封止方法が開発され、生産効率の向上、低コスト化が図られている。

【0003】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

片面封止型パッケージは、電子部品装置の形状が片面封止であるため、基板と成形材料との物性値の差異等が原因で、成形温度から室温まで冷却した時、又はリフロー工程での熱履歴によって、電子部品装置中心部を起点として反り変形が生じやすいという問題がある。この反り変形に伴って、素子搭載用基板に同一面となるように配置した複数のはんだボールに高低差が生じ、このような状態でパッケージD/C動作検査工程等の試験を行った場合、コネクタ接続に支障をきたして十分な検査を行えない等の不具合が発生することがある。また、電子部品装置を実装基板に表面実装した時、はんだボールの一部が対応する配線層に完全に接続されず、接続部の信頼性を低下させることがある。

【0004】

そこで、この反り変形量を低減する手法として、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂に多官能型樹脂を使用して架橋密度を高めることで封止用エポキシ樹脂成形材料硬化物の高Tg化を図る方法が開示されているが（例えば、特許文献1参照。）、この方法だけでは樹脂の熔融粘度が高いために成形材料に十分な流動性を確保することが困難となる。また、仮に充填剤量を下げて流動性を確保した場合には、硬化物の吸水率の増加に伴う耐リフロークラック性の低下を引き起こしてしまう問題がある。一方、結晶性エポキシ樹脂と多官能型フェノール樹脂を使用して封止用エポキシ樹脂成形材料の粘度を低減し、充填剤を高充填することで硬化物の低膨張率化と高Tg化の両立を図ると共に耐リフロークラック性を向上させる方法が開示されているが（例えば、特許文献2及び3参照。）、この手法においても流動性の改善は満足のいくレベルではなく、そのような封止用エポキシ樹脂成形材料を一括モールド型の電子部品装置に使用した場合に、未充填を引き起こす問題がある。

【0005】**【特許文献1】**

特開平11-35803号公報（第4頁第6段落目～第9段落目、表1）

【特許文献2】

特開平11-100490号公報（第4頁第7段落目～第7頁第17段落目、表1）

【特許文献3】

特開平11-163224号公報（第5頁第7段落目～第8頁第16段落目、表1～3）

【0006】

本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、流動性や硬化性等の成形性が良好で、一括モールド型の片面封止型パッケージに用いた場合でも反り変形量の低減が図れる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定な結合を有するケイ素含有重合体と特定構造の硬化促進剤を配合した封止用エポキシ樹脂成形材料により上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は以下に関する。

<1> (A) 下記の結合(a)及び(b)を有し、末端がR¹、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が500～4000であるケイ素含有重合体、(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物、(C) エポキシ樹脂、(D) 硬化剤を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

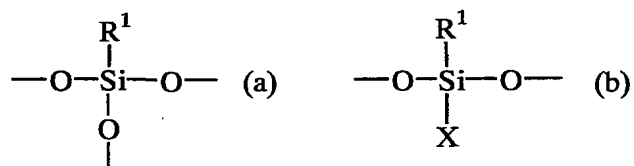
【化8】

10

20

30

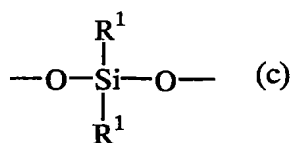
40



(ここで、 R^1 は炭素数 1 ～ 12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。X はエポキシ基を含む 1 価の有機基を示す。)

< 2 > (A) ケイ素含有重合物がさらに結合 (c) を有する前記 < 1 > 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 9】



(ここで、 R^1 は炭素数 1 ～ 12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。)

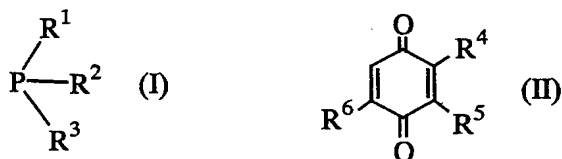
< 3 > (A) ケイ素含有重合物の軟化点が 40℃ 以上 120℃ 以下である前記 < 1 > 又は < 2 > 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

< 4 > (A) ケイ素含有重合物中の R^1 が置換または非置換のフェニル基及びメチル基の少なくともいずれか一方である前記 < 1 > ～ < 3 > のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

< 5 > (A) ケイ素含有重合物中の全 R^1 における炭素数 1 ～ 12 の置換または非置換のフェニル基の割合が 60 モル % ～ 100 モル % である前記 < 1 > ～ < 4 > のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

< 6 > (B) 成分が次式 (I) で示される第三ホスフィン化合物と次式 (II) で示されるキノン化合物の付加反応物である前記 < 1 > ～ < 5 > のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 10】



(ここで、式 (I) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基もしくは置換又は非置換の炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、全て同一でも異なってもよい。また、式 (II) 中の $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は水素原子または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示し、全て同一でも異なってもよく、 R^4 と R^5 が結合して環状構造となってもよい。)

< 7 > (B) 成分がトリブチルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物を含む前記 < 6 > に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

< 8 > (B) 成分がトリフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物を含む前記 < 6 > に記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

< 9 > (C) エポキシ樹脂が下記一般式 (III) 及び (IV) の少なくともいずれか

10

20

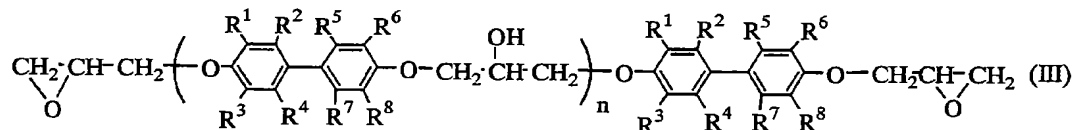
30

40

50

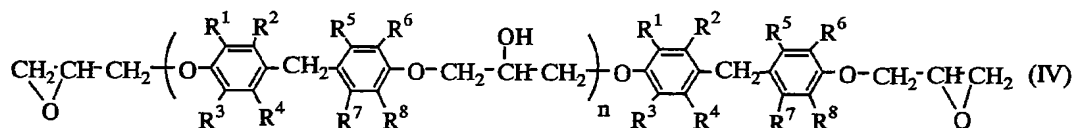
一方で示されるエポキシ樹脂を1種又は2種以上含有する前記<1>～<8>のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化11】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0又は1～3の整数を示す。)

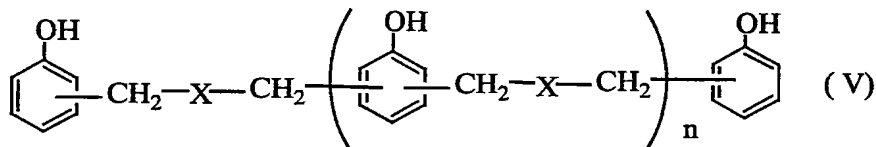
【化12】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0又は1～3の整数を示す。)

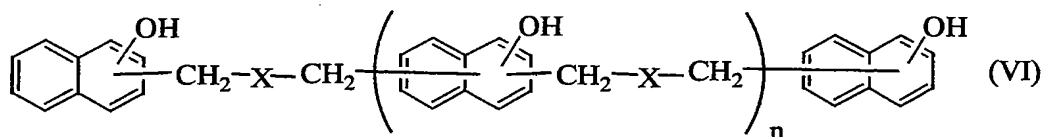
<10> (D) 硬化剤が下記一般式(V)又は(VI)で示されるフェノール樹脂及びナフトール樹脂の少なくともいずれか一方を少なくとも1種又は2種以上含有する前記<1>～<9>のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化13】



(ここで、Xは芳香環を含む基を示し、 n は0又は1～10の整数を示す。)

【化14】



(ここで、Xは芳香環を含む基を示し、 n は0又は1～10の整数を示す。)

<11> (D) 硬化剤の一部または全部がアセナフチレンと予備混合されている前記<10>記載の封止用エポキシ樹脂成型材料。

<12> さらに、(E) 無機充填材を封止用エポキシ樹脂成形材料に対して85重量%～95重量%含有する前記<1>～<11>のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

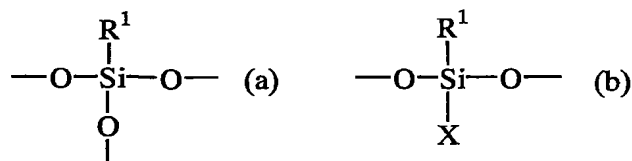
<13> 前記<1>～<12>のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる(A)ケイ素含有重合物は、下記の結合(a)及び(b)を有し、末端が R^1 、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が500～4000であれば特に制限はないが、このような重合物として例えば分岐状ポリシロキサンなどが挙げられる。

【化 1 5】



(ここで、 R^1 は炭素数 1 ～ 12 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。X はエポキシ基を含む 1 価の有機基を示す。)

上記一般式 (a) 及び (b) 中の R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられ、なかでもメチル基又はフェニル基が好ましい。

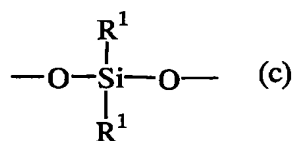
また、上記一般式 (b) 中の X としては 2, 3-エポキシプロピル基、3, 4-エポキシブチル基、4, 5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられ、中でも 3-グリシドキシプロピル基が好ましい。

また、(A) ケイ素含有重合物の末端は重合物の保存安定性の点から前述の R^1 、水酸基及びアルコキシ基のいずれかである必要がある。この場合のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。さらに、(A) ケイ素含有重合物のエポキシ当量は、500 ～ 4000 の範囲であることが必要であり、好ましくは 1000 ～ 2500 である。500 より小さいと封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性が低下する傾向にあり、4000 より大きいと硬化物表面に染み出しやすく、成形不良を起こし易い傾向にある。

【0010】

(A) ケイ素含有重合物はさらに下記の結合 (c) を有することが得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性と低反り性の両立の観点から好ましい。

【化 1 6】



(ここで、 R^1 はケイ素含有重合物中の全 R^1 に対して炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の 1 価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。)

上記一般式 (c) 中の R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられ、なかでもメチル基またはフェニル基が好ましい。

このような (A) ケイ素含有重合物の軟化点は 40℃ ～ 120℃ に設定されることが好ま

10

20

30

40

50

しく、50℃～100℃に設定されることがより好ましい。40℃より低いと得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の硬化物の機械強度が低下する傾向にあり、120℃より高いと封止用エポキシ樹脂成形材料中への(A)ケイ素含有重合物の分散性が低下する傾向にある。(A)ケイ素含有重合物の軟化点を調整する方法としては、(A)ケイ素含有重合物の分子量、構成結合単位(例えば(a)～(c)含有比率等)、ケイ素原子に結合する有機基の種類を設定することで可能であるが、特に封止用エポキシ樹脂成形材料への(A)ケイ素含有重合物の分散性及び得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性の観点から(A)ケイ素含有重合物中のアリール基の含有量を設定して軟化点を調整することが好ましい。この場合のアリール基とは、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、
10
ジフェニル基等が挙げられ、フェニル基がより好ましい。(A)ケイ素含有重合物中のケイ素原子に結合した一価の有機基中のフェニル基の含有量を60モル%～99モル%、好ましくは70モル%～85モル%に設定することで所望の軟化点を有する(A)ケイ素含有重合物を得ることができる。

(A)ケイ素含有重合物の重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値で、1000～30000、好ましくは2000～20000、さらに好ましくは3000～10000である。また、(A)ケイ素含有重合物は、ランダム共重合体であることが好ましい。このような(A)ケイ素含有重合物は以下に示す製造方法により得ることができるが、市販品としては東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製商品名AY42-119として入手可能である。
20

【0011】

(A)ケイ素含有重合物の製造方法は、特に制限なく公知の方法で製造することができる。例えば、加水分解縮合反応により上記(a)～(c)単位を形成し得るオルガノクロシラン、オルガノアルコキシシラン、シロキサン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を原料及び反応生成物を溶解可能な有機溶剤と原料のすべての加水分解性基を加水分解可能な量の水との混合溶液中に混合し、加水分解縮合反応させて得ることができる。この際、封止用エポキシ樹脂成形材料中に不純物として含有される塩素量を低減させるためにオルガノアルコキシシラン及び／またはシロキサンを原料とすることが好ましい。この場合、反応を促進する触媒として、酸、塩基、有機金属化合物を添加することが好ましい。

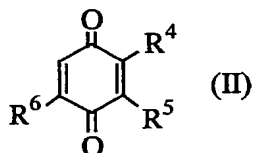
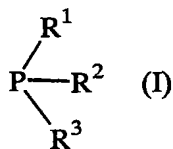
(A)ケイ素含有重合物の原料となるオルガノアルコキシシラン及び／またはシロキサンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、フェニルビニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(フェニル)ジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(フェニル)ジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(フェニル)ジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(フェニル)ジエトキシシラン、およびこれらの加水分解縮合物等が挙げられる。
30
40

(A)ケイ素含有重合物の含有量は封止用エポキシ樹脂成形材料全体の0.2重量%～1.5重量%が好ましく、0.3重量%～1.3重量%がさらに好ましい。0.2重量%より少ないと(A)ケイ素含有重合物の添加効果が見られず、1.5重量%より多いと得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の熱時硬度が低下する傾向にある。
50

【0012】

本発明において用いられる（Ｂ）硬化促進剤は第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物としては、封止用エポキシ樹脂成形材料の硬化促進剤として作用するものであれば特に制限されるものではないが、中でも流動性の観点から下記一般式（Ⅰ）で示されるホスフィン化合物と下記一般式（ⅠⅠ）で示されるキノン化合物との付加反応物が好ましい。

【化１７】



（ここで、式（Ⅰ）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、置換又は非置換の炭素数１～１２のアルキル基もしくは置換又は非置換の炭素数６～１２のアリール基を示し、全て同一でも異なってもよい。また、式（ⅠⅠ）中の $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は水素原子または炭素数１～１２の炭化水素基を示し、全て同一でも異なってもよく、 R^4 と R^5 が結合して環状構造となってもよい。）

上記一般式（Ⅰ）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、置換又は非置換の炭素数１～１２のアルキル基もしくは置換又は非置換の炭素数６～１２のアリール基を示すが、置換又は非置換の炭素数１～１２のアルキル基としては特に制限はなく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基などが挙げられる。

置換又は非置換の炭素数１～１２のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*tert*-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられる。

【0013】

上記一般式（Ⅰ）で示されるホスフィン化合物を例示するとトリフェニルホスフィン、ジフェニル-*p*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、ジフェニル-*p*-メトキシフェニルホスフィン、トリ-*p*-メトキシフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-*p*-トリルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジ-*p*-トリルホスフィン、トリブチルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジブチル-*p*-トリルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、ブチルジ-*p*-トリルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジオクチルフェニルホスフィン、ジオクチル-*p*-トリルホスフィン、オクチルジフェニルホスフィン、オクチルジ-*p*-トリルホスフィン等が挙げられ、中でも流動性と硬化性の観点からはトリフェニルホスフィンまたはトリブチルホスフィンが好ましい。

【0014】

上記一般式（ⅠⅠ）中の $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を示すが、炭素数１～１２の炭化水素基としては特に制限はなく、例えば、置換又は非置換の炭素数１～１２の脂肪族炭化水素基、置換又は非置換の炭素数１～１２の脂環式炭化水素基

10

20

30

40

50

、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、アリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ドデシルチオ基等のアルキルチオ基、アミノ基置換アルキル基、アルコキシ置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、アリール基置換アルキル基等の置換アルキル基、アミノ基置換アルコキシ基、水酸基置換アルコキシ基、アリール基置換アルコキシ基等の置換アルコキシ基などが挙げられる。

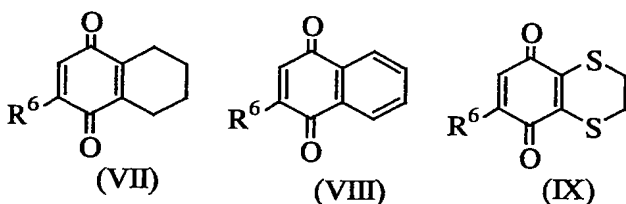
置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等及びこれらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。

置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基等のアリール基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシ置換アリール基、フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリーロキシ基、フェニルチオ基、トリルチオ基、ジフェニルアミノ基など、及びこれらにアミノ基、ハロゲン等が置換したもの等が挙げられる。

【0015】

また、上記一般式 (I I) で示されるキノン化合物は、 R^4 と R^5 が結合し環状構造となっていてよい。本発明において用いられる、 R^4 と R^5 が結合して環状構造をとる多環式のキノン化合物としては、特に制限はないが、例えば、置換したテトラメチレン基、テトラメチン基等が結合した下記一般式 (V I I) ～ (I X) で示される多環式キノン化合物等が挙げられる。

【化18】



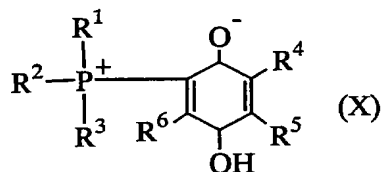
【0016】

上記一般式 (I I) で示されるキノン化合物を例示すると 1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、メトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジ-*tert*-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、*tert*-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等が挙げられ、中でも流動性や硬化性の観点からは 1, 4-ベンゾキノンが好ましい。

【0017】

上記一般式 (I) で示されるホスフィン化合物と上記一般式 (I I) で示されるキノン化合物の付加反応物の構造としては、例えば、下記一般式 (X) で示される化合物が挙げられる。

【化19】



(ここで、 $R^1 \sim R^3$ は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基もしくは置換又は非置換の炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、全て同一でも異なってもよい。 $R^4 \sim R^6$ は水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示し、全て同一でも、異なってもよく、 R^4 と R^5 が結合して環状構造となってもよい。)

上記一般式 (X) で示される第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物を例示するとトリフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンと2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンと2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンと2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、

10

20

30

40

50

50

チルー p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、
 ジオクチルー p-トリルホスフィンと 2, 5-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付
 加反応物、ジオクチルー p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付
 加反応物、ジオクチルー p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキ
 ノンの付加反応物、ジオクチルー p-トリルホスフィンと 2, 5-ジメトキシ-1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノ
 ンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとメチルー 1, 4-ベンゾキノ
 ンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと 2, 5-ジメチルー 1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとメトキシ-1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと 2, 3-ジメトキ
 シ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと 2, 5-
 ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ- p-トリルホスフ
 インと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ- p-トリルホスフィンと
 メチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ- p-トリルホスフィン
 と 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ- p-トリル
 ホスフィンと 2, 5-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ-
 p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチル
 ジ- p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、
 オクチルジ- p-トリルホスフィンと 2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付
 加反応物、トリフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ
 フェニルホスフィンと 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ
 フェニルホスフィンと 2, 5-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ
 フェニルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリフェ
 ニルホスフィンと 2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ
 フェニルホスフィンと 2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、
 ジフェニルー p-トリルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジフェ
 ニルー p-トリルホスフィンとメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジ
 フェニルー p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加
 反応物、ジフェニルー p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付
 加反応物、ジフェニルー p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、ジフェニルー p-トリルホスフィンと 2, 5-ジメトキ
 シ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンと 1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンとメチルー 1, 4-ベンゾ
 キノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメチルー 1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンと 2, 5-ジメチルー 1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンとメトキシ-1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、トリ- p-トリルホスフィンと 2, 3-ジメトキシ-1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、トリ- p-メトキシフェニルホスフィンと 1, 4-ベン
 ズキノンの付加反応物、トリ- p-メトキシフェニルホスフィンとメチルー 1, 4-
 ベンゾキノンの付加反応物、トリ- p-メトキシフェニルホスフィンと 2, 3-
 ジメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリ- p-メトキシフェニルホ
 スフィンと 2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジフェニルー
 p-メ
 トキシフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジフェニルー
 p-メ
 トキシフェニルホスフィンとメチルー 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジフェニ
 ル

10

20

30

40

50

50

フェニルホスフィンと2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリブチルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリオクチルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジブチル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジオクチル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ブチルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、オクチルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-メトキシフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリ-p-メトキシフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物等が挙げられる。

【0018】

上記のなかでも、ホスフィン化合物とキノン化合物との反応性の観点からは、トリフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-トリルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-メトキシフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリオクチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリブチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリオクチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-トリルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジフェニル-p-メトキシフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリオクチルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物、トリブチルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物及びトリオクチルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物が好ましい。また、流動性と硬化性の観点からは、トリフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物及びトリブチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンとの付加反応物がさらに好ましい。

【0019】

(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物の製造方法としては特に制限はないが、例えば、原料として用いられるホスフィン化合物とキノン化合物とを両者が溶解する有機溶媒中で付加反応させて単離する方法が挙げられる。具体的には、トリフェニルホスフィン41.6g(1モル)をアセトン120gに溶解したものと、1, 4-ベンゾキノン17.6g(1モル)をアセトン80gに溶解したものとを、室温~80℃で混合し、2~5時間放置後析出した黄褐色結晶をろ過して採取する方法で製造することができる。この際の溶剤としてはアセトンの代わりにアセトンとトルエンの混合溶剤等を用いて

10

20

30

40

50

もよい。また、(D) 硬化剤として用いるフェノール樹脂中で付加反応させる方法等でも製造可能であり、この場合、付加反応物を単離せずにそのままフェノール樹脂中に溶解した状態で、エポキシ樹脂組成物の配合成分として用いることができる。

【0020】

(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物の配合量は、特に制限はないが、その性能を発揮するために全硬化促進剤に対して30重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物のみを硬化促進剤として用いる場合、その配合量は、(C) エポキシ樹脂及び(D) 硬化剤の総量に対して0.2~10重量%が好ましい。0.2重量%未満では硬化性が不十分となる傾向があり、10重量%を超えると流動性が低下する傾向がある。

10

【0021】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には(B) 第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物が含有されていればよく、それ以外に封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されている硬化促進剤を併用することができる。併用する硬化促進剤としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物、その誘導体、及びこれらに無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂などの π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等のジアルキルアリールホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等のアルキルジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン等のトリス(アルキルフェニル)ホスフィン、トリス(アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(アルキル・アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルコキシフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジフェニル(p-トリル)ホスフィンなどの有機ホスフィン類、その誘導体及びこれらに無水マレイン酸、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモリホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体、有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体などが挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

30

40

【0022】

本発明において用いられる(C) エポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上含有するもので特に制限ないが、たとえばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び/又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する

50

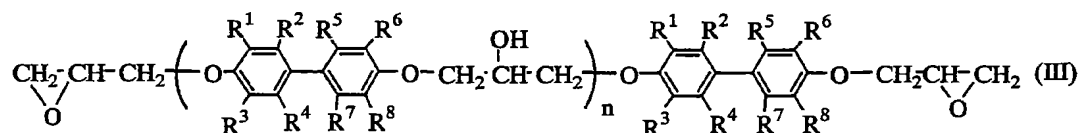
化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビフェノール等のジグリシジルエーテル、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

なかでも、流動性と低反り性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂及びビスフェノール F のジグリシジルエーテルであるビスフェノール F 型エポキシ樹脂の 1 種又は 2 種以上を含有していることが好ましい。

【0023】

ビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (III) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【化20】

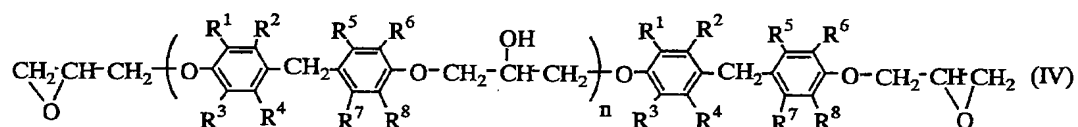


(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示す。)
 上記一般式 (III) で示されるビフェニル型エポキシ樹脂は、ビフェノール化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (III) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル又は 4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと 4, 4'-ビフェノール又は 4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも 4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品としてジャパンエポキシレジン株式会社製商品名 YX-4000 として入手可能である。上記ビフェニル型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するために (C) エポキシ樹脂全量に対して 20 重量%以上とすることが好ましく、30 重量%以上がより好ましく、50 重量%以上がさらに好ましい。

【0024】

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (IV) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【化21】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示す。) 上記一般式 (IV) で示されるビスフェノール F 型エポキシ樹脂は、ビスフェノール化合物にエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (IV) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビスフェノールのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-80XY として入手可能である。上記ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するために (C) エポキシ樹脂全量に対して 20 重量%以上とすることが好ましく、30 重量%以上がより好ましく、50 重量%以上がさらに好ましい。

【0025】

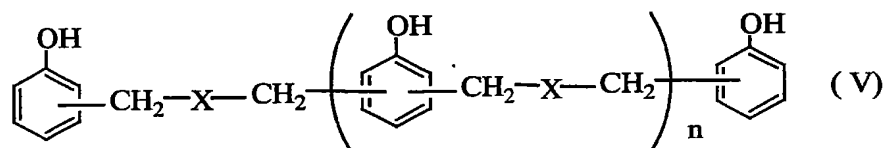
これらのビフェニル型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂は、いずれか 1 種を単独で用いても 2 種以上を組合わせて用いてもよいが、2 種以上を組合わせて用いる場合の配合量は、その性能を発揮するために (C) エポキシ樹脂全量に対して合わせて 20 重量%以上とすることが好ましく、30 重量%以上がより好ましく、50 重量%以上がさらに好ましい。

【0026】

本発明において用いられる (D) 硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂、パラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂などが挙げられ、これらの 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ併用してもよい。

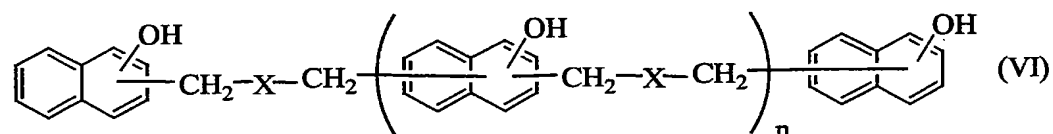
なかでも、難燃性の観点からは、下記一般式 (V) で示されるフェノール・アラルキル樹脂及び下記一般式 (VI) で示されるナフトール・アラルキル樹脂が好ましい。

【化 22】



(ここで、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

【化23】



(ここで、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

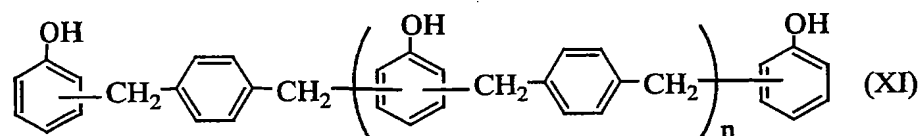
【0027】

上記一般式(V)～(VI)中のXは芳香環を含む基を示し、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基、キシリレン基等のアルキル基置換アリーレン基、アルコキシル基置換アリーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、アラルキル基置換アリーレン基などが挙げられ、なかでも、難燃性の観点からは置換又は非置換のフェニレン基及びビフェニレン基が好ましく、ビフェニレン基がより好ましい。上記一般式(V)～(VI)中のnは0又は1～10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。

【0028】

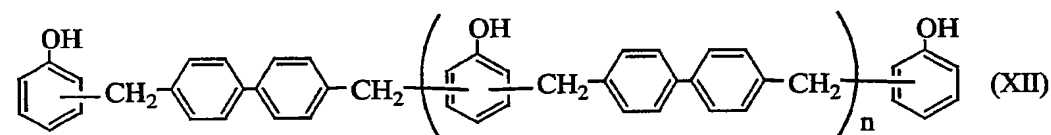
上記一般式(V)で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、Xが置換又は非置換のフェニレン基又はビフェニレン基であるフェノール樹脂が好ましく、たとえば、下記一般式(XI)及び(XII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化24】



(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

【化25】



(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

上記一般式(XI)で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として三井化学株式会社製商品名XLCが挙げられ、上記一般式(XII)で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として明和化成株式会社製商品名MEH-7851が挙げられる。

【0029】

上記一般式(VI)で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、Xが置換又は非置換のフェニレン基又はビフェニレン基であるナフトール・アラルキル樹脂が好ましく、たとえば、下記一般式(XIII)～(XVI)で示されるナフトール・アラルキル樹脂等

10

20

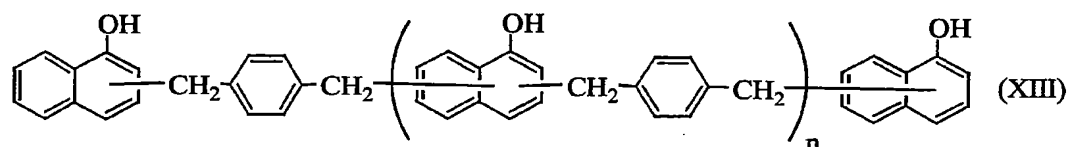
30

40

50

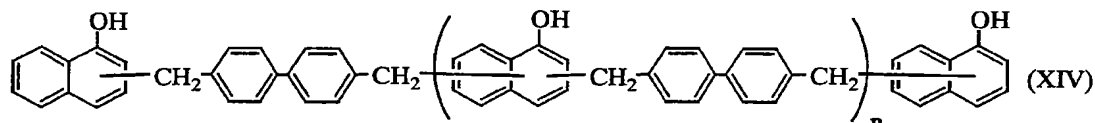
が挙げられる。

【化 2 6】



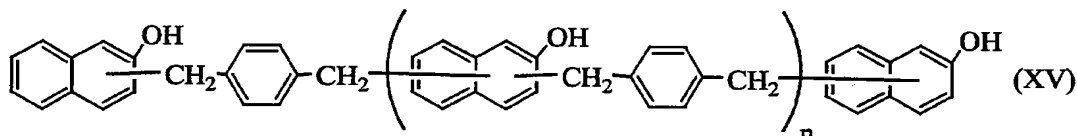
(ここで、n は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

【化 2 7】



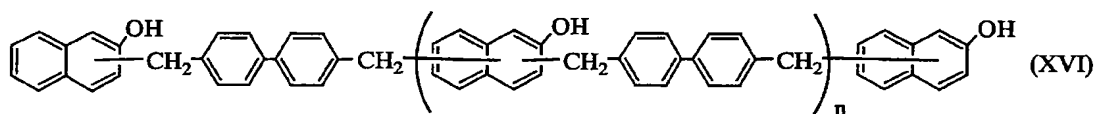
(ここで、n は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

【化 2 8】



(ここで、n は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

【化 2 9】



(ここで、n は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

上記一般式 (X I I I) ～ (X V I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂の中で、成形性と難燃性の両立の観点からは一般式 (X I I I) 及び (X V) で示されるナフトール・アラルキル樹脂が好ましい。一般式 (X I I I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 S N - 4 7 5 が挙げられ、上記一般式 (X V) で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 S N - 1 7 0 が挙げられる。

【0030】

上記一般式 (V) で示されるフェノール・アラルキル樹脂及び一般式 (V I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂は、難燃性の観点からその一部または全部がアセナフチレンと予備混合されていることが好ましい。アセナフチレンはアセナフテンを脱水素して得ることができるが、市販品を用いてもよい。また、アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物として用いることもできる。アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物を得る方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等が挙げられる。また、重合に際しては従来公知の触媒を用いることができるが、触媒を使用せずに熱だけで行うこともできる。この際、重合温度は 80 ～ 160℃ が好ましく、90 ～ 150℃ がより好ましい。得られるアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の軟化点は、60 ～ 150℃ が好ましく、70 ～ 130℃ がより好ましい。60℃ より低いと成形時の染み出しにより成形性が低下する傾向にあり、150℃ より高いと樹脂との相溶性が低下する傾向にある。アセナフチレンと共重合させる他の芳香族オレフィンとしては、スチレン、

α -メチルスチレン、インデン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ビニルナフタレン、ビニルピフェニル又はそれらのアルキル置換体等が挙げられる。また、上記した芳香族オレフィン以外に本発明の効果に支障の無い範囲で脂肪族オレフィンを併用することもできる。脂肪族オレフィンとしては、(メタ)アクリル酸及びそれらのエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、フマル酸及びそれらのエステル等が挙げられる。これら脂肪族オレフィンの使用量は重合モノマー全量に対して20重量%以下が好ましく、9重量%以下がより好ましい。

【0031】

(D)硬化剤の一部又は全部とアセナフチレンとの予備混合の方法としては、(D)硬化剤及びアセナフチレンをそれぞれ微細に粉碎し固体状態のままミキサー等で混合する方法、両成分を溶解する溶媒に均一に溶解させた後溶媒を除去する方法、(D)硬化剤及び／又はアセナフチレンの軟化点以上の温度で両者を熔融混合する方法等で行うことができるが、均一な混合物が得られて不純物の混入が少ない熔融混合が好ましい。熔融混合は、(D)硬化剤及び／又はアセナフチレンの軟化点以上の温度であれば制限はないが、100～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましい。また、熔融混合は両者が均一に混合すれば混合時間に制限はないが、1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましい。

(D)硬化剤とアセナフチレンを予備混合する場合、混合中にアセナフチレンが重合もしくは(D)硬化剤と反応しても構わない。

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中には、難燃性向上の観点から前述の予備混合物(アセナフチレン変性硬化剤)が(D)硬化剤中に50重量%以上含まれることが好ましい。アセナフチレン変性硬化剤中に含まれるアセナフチレン及び／又はアセナフチレンを含む芳香族オレフィンの重合物の量は5～40重量%が好ましく、8～25重量%がより好ましい。5重量%より少ないと難燃性が低下する傾向があり、40重量%より多いと成形性が低下する傾向がある。本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中に含まれるアセナフチレン構造の含有率は、難燃性と成形性の観点からは0.1～5重量%が好ましく、0.3～3重量%がより好ましい。0.1重量%より少ないと難燃性に劣る傾向にあり、5重量%より多いと成形性が低下する傾向にある。

【0032】

(C)エポキシ樹脂と(D)硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の水酸基数の比(硬化剤中の水酸基数／エポキシ樹脂中のエポキシ基数)は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5～2の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.3がより好ましい。成形性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

【0033】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、さらに(E)無機充填剤を配合することが好ましい。(E)無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために成形材料に配合されるものであり、たとえば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。

(E)無機充填剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減及び強度向上の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70～96重量%が好ましく、吸湿性、線膨張係数低減の観点から85～95重量%がより好ましく、90～94重量%がさらに好ましい。70重量%より少ないと難燃性及び耐リフロー性が低下する傾向があり、96重量%を超えると流動性が不足する傾向がある。

10

20

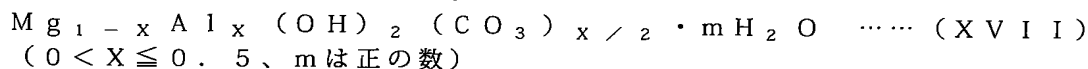
30

40

50

【0034】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、必要に応じてイオントラップ剤をさらに配合することができる。イオントラップ剤としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、下記組成式(XV I I)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。



イオントラップ剤の配合量は、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる十分量であれば特に制限はないが、流動性及び曲げ強度の観点から(C)エポキシ樹脂に対して0.1~30重量%が好ましく、0.5~10重量%がより好ましく、1~5重量%がさらに好ましい。

【0035】

また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と無機充填剤との接着性を高めるために、必要に応じて、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を添加することができる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -[ビス(β -ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(β -アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0036】

上記カップリング剤の配合量は、(E)無機充填剤に対して0.05~5重量%であることが好ましく、0.1~2.5重量%がより好ましい。0.05重量%未満では各種パッケージ構成部材との接着性が低下する傾向があり、5重量%を超えるとボイド等の成形不

10

20

30

40

50

良が発生し易い傾向がある。

【0037】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には必要に応じて難燃剤を配合することができる。難燃剤としては、従来公知の臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンを用いることができるが、従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃剤を用いることができる。たとえば、赤リン、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等で被覆された赤リン、リン酸エステル、酸化トリフェニルホスフィン等のリン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属錯体化合物、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等の亜鉛化合物、酸化鉄、酸化モリブデン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、下記組成式(XV I I I)で示される複合金属水酸化物などが挙げられる。

$$p(M^1 a O b) \cdot q(M^2 c O d) \cdot r(M^3 c O d) \cdot m H_2 O \quad (X V I I I)$$

(ここで、 M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 p 、 q 及び m は正の数、 r は0又は正の数を示す。)

上記組成式(XV I I I)中の M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素であれば特に制限はないが、難燃性の観点からは、 M^1 が第3周期の金属元素、I I A族のアルカリ土類金属元素、I V B族、I I B族、V I I I族、I B族、I I I A族及びI V A族に属する金属元素から選ばれ、 M^2 がI I I B~I I B族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 M^1 がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 M^2 が鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 M^1 がマグネシウム、 M^2 が亜鉛又はニッケルで、 $r=0$ のものが好ましい。 p 、 q 及び r のモル比は特に制限はないが、 $r=0$ で、 p/q が $1/99 \sim 1/1$ であることが好ましい。なお、金属元素の分類は、典型元素をA亜族、遷移元素をB亜族とする長周期型の周期率表(出典：共立出版株式会社発行「化学大辞典4」1987年2月15日縮刷版第30刷)に基づいて行った。上記した難燃剤は1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0038】

さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、カーボンプラック等の着色剤、シリコンオイル、ゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することができる。

【0039】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

【0040】

本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、たとえば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形等により封止してなる、D I P (Dual In line Package)、P L C C (Plastic Leaded Chip Carrier)、Q F P (Quad Flat Package)、S O

10

20

30

40

50

P (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型 IC、テープキャリアにバンパで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッド IC、マルチチップモジュール、マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、バンパまたはワイヤボンディングにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で半導体チップ搭載側を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などの片面封止パッケージが挙げられる。なかでも本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した素子を備えた片面封止型パッケージは反り量が小さい特徴を有する。さらに、プリント回路板にも本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は有効に使用できる。

10

【0041】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

20

【0042】

【実施例】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】

実施例 1～9、比較例 1～8

以下の成分をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す重量部で配合し、混練温度 80℃、混練時間 10 分の条件でロール混練を行い、実施例 1～9 及び比較例 1～8 の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

30

エポキシ樹脂として、エポキシ当量 188、融点 75℃のビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 1、新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-80XY)、エポキシ当量 187、融点 109℃のビフェニル型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 2、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコート YX-4000) を使用した。

硬化剤として水酸基当量 200、軟化点 80℃のフェノール・アラルキル樹脂 (硬化剤 1、明和化成株式会社製商品名 MEH-7851)、水酸基当量 209、軟化点 81℃のアセナフチレン含有 β -ナフトール・アラルキル樹脂 (硬化剤 2、新日鐵化学株式会社製商品名 SN-170-AR10)、水酸基当量 176、軟化点 70℃のフェノール・アラルキル樹脂 (硬化剤 3、三井化学株式会社製商品名ミレックス XLC-3L) を使用した。

40

硬化促進剤としてトリブチルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 1)、トリフェニルホスフィンと 1, 4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 2)、トリフェニルホスフィン (硬化促進剤 3) を使用した。

ケイ素含有重合物としてエポキシ当量 1660、軟化点 80℃のポリシロキサン (ケイ素含有重合物 1、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製商品名 AY42-119)、エポキシ当量 2900、粘度 2850 mm²/s (25℃) のシリコンオイル (ケイ素含有重合物 2、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製商品名 BY16-876)、軟化点 95℃、エポキシ基非含有メチルフェニル系シリコンレジン (ケイ素含有重合物 3、信越化学工業株式会社製商品名 X-40-9805)、エポキシ基含有シリコンパウダー (ケイ素含有重合物 4、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製商品名

50

DC4-7051)を使用した。

無機充填剤として平均粒径 $17.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ；カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー株式会社製商品名A-187）を使用した。

その他の添加剤としてカルナバワックス（クラリアント社製）及びカーボンブラック（三菱化学株式会社製商品名MA-100）を使用した。

【0044】

【表1】

表1 配合組成1

(単位:重量部)

| 項 目 | 実 施 例 | | | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| エポキシ樹脂-1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | |
| エポキシ樹脂-2 | | | | | | | | 30 | 100 |
| 硬化剤-1 | 106 | 106 | 106 | 106 | 106 | | | 106 | |
| 硬化剤-2 | | | | | | 111 | 111 | | |
| 硬化剤-3 | | | | | | | | | 93 |
| ケイ素含有重合物-1 | 5 | 20 | 30 | 40 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 硬化促進剤-1 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 4.0 | 5.5 | | 5.5 | |
| 硬化促進剤-2 | | | | | 4.0 | | 4.5 | | 3.4 |
| カルナバワックス | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カーボンブラック | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| カップリング剤 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 溶融シリカ | 2303 | 2451 | 2550 | 2648 | 2457 | 2480 | 2470 | 2434 | 2280 |
| Fcont. (wt%) | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 |

【0045】

【表2】

表2 配合組成2

(単位:重量部)

| 項 目 | 比 較 例 | | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| エポキシ樹脂-1 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| エポキシ樹脂-2 | | | | | 100 | | | |
| 硬化剤-1 | 106 | | 106 | | | 106 | 106 | 106 |
| 硬化剤-2 | | 112 | | 112 | | | | |
| 硬化剤-3 | | | | | 93 | | | |
| ケイ素含有重合物-1 | | | 20 | 20 | 20 | | | |
| ケイ素含有重合物-2 | | | | | | 20 | | |
| ケイ素含有重合物-3 | | | | | | | 20 | |
| ケイ素含有重合物-4 | | | | | | | | 20 |
| 硬化促進剤-1 | 7.4 | 5.5 | | | | 7.4 | 7.4 | 7.4 |
| 硬化促進剤-3 | | | 2.9 | 2.2 | 1.7 | | | |
| カルナバワックス | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カーボンブラック | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| カップリング剤 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 溶融シリカ | 2254 | 2282 | 2407 | 2447 | 2263 | 2451 | 2451 | 2451 |
| Fcont. (wt%) | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 |

【0046】

作製した実施例及び比較例の封止用エポキシ樹脂成形材料を、次の各試験により評価した。結果を表3及び表4に示す。

10

20

30

40

50

なお、封止用エポキシ樹脂成形材料の成形は、トランスファ成形機により、金型温度 180℃、成形圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒の条件で行った。また、後硬化は 180℃で 5 時間行った。

(1) スパイラルフロー（流動性の指標）

E M M I - 1 - 6 6 に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形し、流動距離 (cm) を求めた。

(2) 円板フロー（流動性の指標）

200 mm (W) × 200 mm (D) × 25 mm (H) の上型と 200 mm (W) × 200 mm (D) × 15 mm (H) の下型を有する円板フロー測定用平板金型を用いて、秤量した試料（封止用エポキシ樹脂成形材料）5 g を 180℃に加熱した下型の中心部にのせ、5 秒後に、180℃に加熱した上型を閉じて、荷重 78 N、硬化時間 90 秒の条件で圧縮成形し、ノギスで成形品の長径 (mm) 及び短径 (mm) を測定して、その平均値 (mm) を円板フローとした。

(3) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径 50 mm × 厚さ 3 mm の円板に成形し、成形後直ちにショア D 型硬度計を用いて測定した。

(4) 吸湿時熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を 25℃/50% RH の条件で 72 時間放置後、上記 (3) と同様に測定した。

(5) 反り量

基板サイズ 60 mm × 90 mm × 0.4 mm のガラス基材エポキシ樹脂基板（日立化成工業株式会社製商品名 M C L - E - 6 7 9）上に、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて 40 mm × 70 mm × 0.6 mm の範囲に片面封止を行い、得られた成形物を室温まで冷却した後の反り量（A M 反り量）及び後硬化後の反り量（A C 反り量）を評価した。反り量の測定は封止範囲の長辺方向に、温度可変 3 次元形状測定機（株式会社ティーテック）を用いて高さ方向の変位を測定し、その最大値と最小値の差を反り量として評価した。

(6) 難燃性

厚さ 1/16 インチの試験片を成形する金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形して後硬化を行い、U L - 9 4 試験法に従って燃焼試験を行い、試験片 5 本の残炎時間の合計を総残炎時間として評価した。

【0047】

【表 3】

表3 評価結果1

| 項 目 | 実 施 例 | | | | | | | | |
|---------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| スパイラルフロー (cm) | 120 | 125 | 128 | 132 | 127 | 127 | 130 | 125 | 119 |
| 円板フロー (cm) | 88 | 90 | 92 | 94 | 91 | 91 | 91 | 91 | 87 |
| 熱時硬度 | 83 | 84 | 84 | 84 | 83 | 86 | 82 | 85 | 82 |
| 吸湿後熱時硬度 | 82 | 83 | 83 | 82 | 80 | 85 | 78 | 84 | 75 |
| AM反り量(μm) | 600 | 580 | 560 | 560 | 590 | 580 | 630 | 580 | 740 |
| AC反り量(μm) | 150 | 80 | 90 | 100 | 90 | 10 | 120 | 80 | 200 |
| 総残炎時間 (s) | 22 | 20 | 20 | 19 | 19 | 18 | 28 | 24 | 39 |

【0048】

【表 4】

10

20

30

40

表4 評価結果2

| 項 目 | 比 較 例 | | | | | | | |
|------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| スパイラルフロー (cm) | 115 | 118 | 104 | 100 | 98 | 143 | 120 | 80 |
| 円板フロー (cm) | 78 | 79 | 71 | 71 | 70 | 92 | 80 | 62 |
| 熱時硬度 | 84 | 85 | 80 | 81 | 81 | 77 | 79 | 84 |
| 吸湿後熱時硬度 | 84 | 85 | 74 | 74 | 72 | 70 | 73 | 81 |
| AM反り量(μm) | 600 | 610 | 710 | 740 | 910 | 1260 | 810 | 780 |
| AC反り量(μm) | 550 | 580 | 320 | 310 | 500 | 1020 | 370 | 670 |
| 総残炎時間 (s) | 30 | 29 | 41 | 40 | 49 | 50 | 30 | 55 |

10

【0049】

本発明における（A）ケイ素含有重合物を含まない比較例1及び2は、円板フロー及びAC反り量に劣り、比較例6及び7は熱時硬度及び反り量に劣り、比較例8はスパイラルフロー、円板フロー及び反り量に劣っている。また、本発明における（B）第三ホスフィン化合物とキノン化合物の付加反応物を含まない比較例3～5はスパイラルフロー、円板フロー、吸湿時熱時硬度及び反り量に劣っている。これに対して、実施例1～9はいずれもスパイラルフロー及び円板フローで示される流動性、及び吸湿時熱時硬度及び熱時硬度で示される硬化性のバランスに優れ、さらにAC反り量がいずれも良好である。

【0050】

20

【発明の効果】

本発明になる封止用エポキシ樹脂成形材料は、実施例で示したように流動性と硬化性に優れ、さらに基板反りが小さいため、これを用いて一括モールド形式の片面封止型パッケージ等の電子部品を封止すれば、実装時の接続信頼性が良好な製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
H O 1 L 23/31

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 天童 一良

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 片寄 光雄

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 中村 真也

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 石黒 正

茨城県結城市大字鹿窪 1 7 7 2 - 1 日立化成工業株式会社下館事業所内

F ターム(参考) 4J002 CC03X CC04X CC05X CC06X CD01W CD02W CD04W CD05W CD06W CD07W
CD10W CD13W CD14W CD18W CD20W CP053 DE098 DE138 DE148 DE188
DE238 DF018 DJ008 DJ018 DJ048 DK008 DL008 EA067 EE056 EW016
FD018 FD090 FD130 FD137 FD14X FD156 FD160 FD200 GJ00 GQ05
GT00
4J036 AA01 AA02 AA04 AB17 AD01 AD04 AD07 AD08 AD21 AE05
AF01 AF05 AF06 AF08 AF19 AF27 AG07 AH07 AK02 AK17
AK19 DAO4 DB05 DB06 DD07 DD09 FA01 FB07 FB08 JA07
4M109 AA01 CA21 EA02 EB02 EC05

【要約の続き】

【選択図】 なし